# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU MARDI 7 AVRIL 1931.

PRÉSIDENCE DE M. ROBERT BOURGEOIS.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

### DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le bureau une brochure intitulée :

Université libre de Bruxelles. *Inauguration Solennelle du groupe de Constructions Universitaires offertes par la* C. R. B. Educational Foundation *et des bâtiments de l'École de Médecine offerts par la* Rockefeller Foundation 23, 24 *et* 25 *juillet* 1930.

HYDRAULIQUE. — *Sur l'expérience de Joule concernant l'équivalent mécanique de la calorie.* Note (¹) de MM. **Charles Camichel** et **Léopold Escande**.

La fonction $\varphi\left(\frac{VD}{\nu}\right) = \frac{\Delta p}{\rho V^2}$, dans laquelle V désigne la vitesse en un point, D une dimension linéaire de l'ouvrage, $\nu$ le coefficient cinématique de viscosité du fluide, $\rho$ la densité et $\Delta p$ la différence de pression entre deux points déterminés, est une caractéristique d'un ouvrage hydraulique.

Les expériences de Stanton et Pannell (²) et les nôtres (³) ont montré que cette fonction devient constante dès que le nombre de Reynolds dépasse une valeur déterminée, au-dessus de laquelle la turbulence masque l'influence de la viscosité cinématique propre du liquide; on a alors affaire à un ouvrage court.

---

(¹) Séance du 23 mars 1931.

(²) *Philosophical Transactions, Royal Society of London*, A, 214, 1914, p. 199.

(³) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 881.

Nous avons montré que les ouvrages industriels, tels que par exemple les collecteurs d'usine pour des débits de plusieurs mètres cubes à la

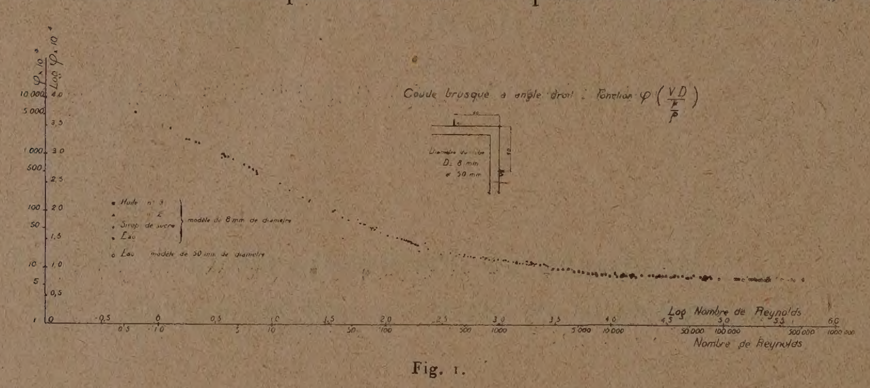



Fig. 1.

seconde (¹), les robinets-vannes, les coudes, les grilles etc. sont des ouvrages courts. Il faut d'ailleurs distinguer deux cas, en ce qui concerne la variation de la fonction $\varphi$ : cette variation peut se faire d'une façon continue, sans que le passage du régime non turbulent au régime turbulent corresponde à une singularité de la courbe comme le montre la figure 1 représentant la perte de charge dans un coude au quart; elle peut aussi présenter une cassure, au moment du changement de régime, comme dans le cas de l'élargissement brusque d'une conduite, par exemple.

Le dispositif de l'expérience de Joule (*fig.* 2), dans laquelle une roue à palettes tourne dans un récipient muni d'ailettes fixes, constitue un ouvrage court dès que la vitesse de rotation de la roue atteint une valeur suffisante. En effet, les lois générales de similitude indiquent qu'en désignant par W la puissance consommée, on a, pour deux fluides correspondant aux indices 1 et 2, et pour des vitesses périphériques du rotor, dans le rapport

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}, \tag{1}$$

la relation

$$\frac{W_1}{\rho_1 V_1^3} = \frac{W_2}{\rho_2 V_2^3}; \tag{2}$$

mais, lorsque le nombre de Reynolds atteint une valeur suffisante pour que l'on ait affaire à un ouvrage court, la relation (2) se vérifie, quel que soit le

(¹) *Comptes rendus*, **191**, 1930, p. 750.

rapport des vitesses $V_1$ et $V_2$. La puissance absorbée est alors indépendante de la viscosité du liquide et proportionnelle à sa densité, ainsi qu'au cube de la vitesse.

Fig. 4.

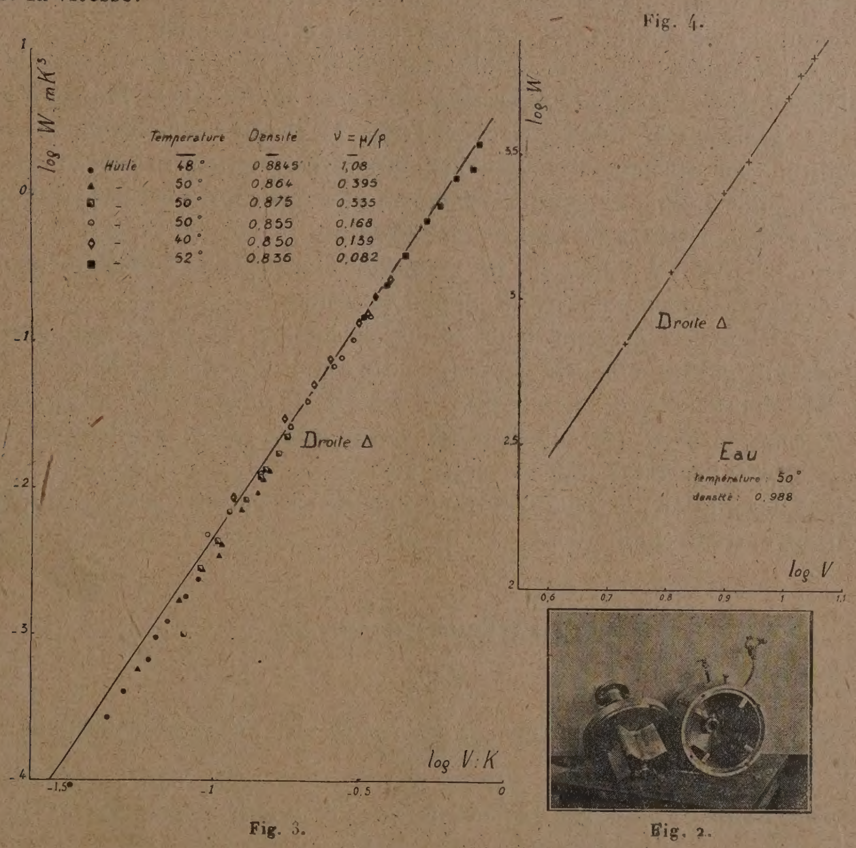



Fig. 3.

Fig. 2.

L'expérience met en évidence ces divers résultats, comme le montrent les figures 3 et 4.

*a*. Les points représentatifs de la courbe $\left[\log\frac{V}{K}, \log\frac{W}{mK^3}\right]$, K et *m* représentant respectivement les rapports des coefficients cinématiques de viscosité et des densités du liquide étudié et de l'eau prise à la température de 50°C. se groupent (*fig.* 3 et 4), pour les valeurs élevées du nombre de Reynolds, sur la droite Δ de coefficient angulaire égal à 3,00, ce qui correspond à la loi caractéristique de l'ouvrage court. Les points correspondant à l'emploi de l'eau à 50° appartiennent à cette catégorie (*fig.* 4).

Ce fait explique que la puissance absorbée à vitesse invariable demeure sensiblement constante lorsque l'eau s'échauffe de 10° à 50°, malgré que son coefficient cinématique de viscosité diminue de $1,30 \times 10^{-2}$ à $0,54 \times 10^{-2}$, la densité ne variant dans ces conditions que de 0,999 à 0,988.

*b*. Au contraire, pour les faibles valeurs du nombre de Reynolds, les points, obtenus avec des liquides visqueux, sont au-dessous de la droite $\Delta$, mais se groupent sur une même courbe (*fig*. 3), ce qui vérifie bien la loi de similitude correspondant à l'emploi simultané des relations (1) et (2).

Le liquide s'échauffait progressivement au cours de l'expérience et l'on devait refroidir l'appareil pour éviter l'ébullition.

On maintenait à l'intérieur de l'appareil une pression suffisante pour éviter les phénomènes de cavitation et d'émulsion.

Dans les expériences que nous venons de signaler, la puissance fournie au système par un moteur à courant continu était mesurée par la méthode de Swinburne; elle atteignait 9 C. V. La vitesse maxima du rotor était 1300 t/m, le diamètre intérieur du stator était $172^{mm}$, le diamètre du rotor $170^{mm}$, l'entrefer était par suite $1^{mm}$.

Une description plus complète de ces expériences paraîtra prochainement dans un autre Recueil.

## CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

*Deux heures de physique*. II : *Structure de l'électricité*, par F. Wolfers.

## ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'ordre de* D($\lambda$).

Note (1) de M. A. Gelfond, transmise par M. Hadamard.

Les nombres caractéristiques $\lambda_i$ de l'équation de Fredholm

$$\varphi(x) = \lambda \int_a^b K(x, y)\,\varphi(y)\,dy + f(x)$$

(1) Séance du 30 mars 1931.

sont des zéros de $D(\lambda)$, où

$$D(\lambda)=\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{(-1)^n\lambda^n}{n!}\int_a^b dx_1\int_a^b dx_2\ldots\int_a^b \begin{vmatrix} K(x_1,x_1) & K(x_1,x_2) & \ldots & K(x_1,x_n)\\ K(x_2,x_1) & K(x_2,x_2) & \ldots & K(x_2,x_n)\\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots\\ K(x_n,x_1) & K(x_n,x_2) & \ldots & K(x_n,x_n)\end{vmatrix} dx_n.$$

Nous avons, sur l'ordre de croissance de $D(\lambda)$, les recherches intéressantes de MM. J. Schur, T. Lalesco, T. Carleman et S. Gheorghiu (¹). Dans cette Note je veux indiquer quelques résultats nouveaux sur ce sujet.

Théorème I. — *Si le noyau $K(x,y)$ est analytique et régulier dans tout le plan de la variable complexe $y$ (ou $x$) pour chaque valeur de $x$, $a\leqq x\leqq b$ (ou $y$), la fonction $D(\lambda)$ satisfait à l'inégalité*

$$|D(\lambda)|<e^{\varepsilon(\alpha(ln^2|\lambda|}; \qquad \lim_{|\lambda|\to\infty}\varepsilon(\lambda)=0 \quad \text{et} \quad \lim_{n\to\infty}\sqrt[n]{|\lambda_n|}=\infty.$$

La démonstration est basée sur la formule

$$\begin{vmatrix} K(x_1,x_1) & K(x_1,x_2) & \ldots & K(x_1,x_n)\\ K(x_2,x_1) & K(x_2,x_2) & \ldots & K(x_2,x_n)\\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots\\ K(x_n,x_1) & K(x_n,x_2) & \ldots & K(x_n,x_n)\end{vmatrix}$$

$$=\frac{1}{(2\pi i)^n}\int_{C_1}dz_1\int_{C_2}dz_2\ldots\int_{C_n}\prod_{K=1}^{K=n}K(x_n,z_n)\frac{\prod\limits_{i<j\leqq n}(x_i-x_j)(z_i-z_j)}{\prod\limits_{1\leqq i,j\leqq n}(z_i-x_j)}dz_n.$$

D'après les conditions de notre théorème, il existe une fonction majorante, dans tout le plan $y$,

$$M(r)>|K(x,re^{i\varphi})|, \qquad M(r)\geqq r, \qquad r=|y|,$$

pour chaque $b\geqq x\geqq a$.

Prenons, comme contours d'intégration $C_k$, les circonférences

$$|z_k|=\psi(n) \qquad \text{ou} \qquad M[\psi(r)]=r.$$

---

(¹) T. Carleman, *Arkiv för Math., Astr. och Physik*, **12**, xv, 1917. — T. Lalesco, *Comptes rendus*, **145**, 1907, p. 1136. — J. Schur, *Math. Ann.*, **66**, 1906, p. 488. — S. Gheorghiu, *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 864 et 1309; **186**, 1928, p. 838.

Nous obtenons

$$\begin{vmatrix} K(x_1, x_1) & K(x_1, x_2) & \dots & K(x_1, x_n) \\ K(x_2, x_1) & K(x_2, x_2) & \dots & K(x_2, x_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ K(x_n, x_1) & K(x_n, x_2) & \dots & K(x_n, x_n) \end{vmatrix} < \left[ \frac{r^n [M(r)]^n (b-a)^{\frac{1}{2}n^2} r^{\frac{1}{2}n^2}}{(r-b)^{n^2}} \right]_{r=\psi(n)} = e^{-\gamma(n)n^2};$$

$$\lim_{n \to \infty} \gamma(n) = +\infty$$

et

$$|D(\lambda)| < \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(b-a)^n |\lambda|^n}{e^{\gamma(n)n^2}} < e^{\varepsilon(\lambda) ln^2|\lambda|}; \qquad \lim_{|\lambda| \to \infty} \varepsilon(\lambda) = 0.$$

Théorème II. — *Si le noyau est analytique et régulier dans le domaine*

$$a - \partial \leq R(y) \leq b + \partial, \qquad -\partial \geq I(y) \leq \partial \qquad (\partial \text{ arbitraire})$$

*pour chaque* $x$, $a \leq x \leq b$, *la fonction* $D(\lambda)$ *satisfait à l'inégalité*

$$|D(\lambda)| < e^{\psi(\partial) ln^2|\lambda|} \qquad \text{et} \qquad \underline{\lim}_{n \to \infty} \sqrt[n]{|\lambda_n|} > 1.$$

Si nous remplaçons dans ce théorème $y$ par $x$, le théorème ne change pas. La démonstration en est basée sur l'égalité suivante :

$$\begin{vmatrix} K(x_1, x_1) & K(x_1, x_2) & \dots & K(x_1, x_n) \\ K(x_2, x_1) & K(x_2, x_2) & \dots & K(x_2, x_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ K(x_n, x_1) & K(x_n, x_2) & \dots & K(x_n, x_n) \end{vmatrix}$$

$$= \prod_{i=1}^{i=n-m} (x_i - x_{i+1}) \dots (x_i - x_{i+m})$$

$$\times \begin{vmatrix} K_y^{(m)}(x_1, \xi_{11}) & \dots & K_y^{(m)}(x_1, \xi_{1(n-m)}) & K(x_1, x_{n-m+1}) & \dots & K(x_1, x_n) \\ K_y^{(m)}(x_2, \xi_{21}) & \dots & K_y^{(m)}(x_2, \xi_{2(n-m)}) & K(x_2, x_{n-m+1}) & \dots & K(x_2, x_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ K_y^{(m)}(x_n, \xi_{m}) & \dots & K_y^{(m)}(x_n, \xi_{(n-m)}) & K(x_n, x_{n-m+1}) & \dots & K(x_n, x_n) \end{vmatrix},$$

où

$$b \geq x_1 \geq x_2 \geq \dots \geq x_n \geq a, \qquad m = \left[ \frac{\partial^2 n}{(b-a)^2} \right] \qquad \text{et} \qquad a \leq \xi_{ij} \leq b.$$

La valeur maximum du produit est moindre que

$$\exp \left\{ -\left(1 - 4\frac{\partial}{b-a}\right) \frac{\partial^2}{(b-a)^2} ln \frac{b-a}{\partial} n^2 \right\}$$

et nous concluons que

$$|D(\lambda)| < A \sum_{n=0}^{n=\infty} |\lambda|^n (b-a)^n e^{-\left(1-4\frac{\delta}{b-a}\right)\frac{-\delta^2}{(b-a)^2} ln \frac{b-a}{\delta} n^2} < e^{\psi(\delta) l n^2 |\lambda|}.$$

Théorème III ([1]). — *Si les nombres dérivés $n^{\text{ièmes}}$ par rapport à $x$ et $m^{\text{ièmes}}$ par rapport à $y$ du noyau $K(x, y)$ sont bornés dans les intervalles $a \leqq x \leqq b$, $a \leqq y \leqq b$, l'ordre de la fonction $D(\lambda)$ ne peut pas être plus grand que $\frac{2}{2m+2n+1}$, c'est-à-dire que*

$$|D(\lambda)| < A e^{\alpha |\lambda|^{\frac{2}{2m+2n+1}}}.$$

Pour la démonstration nous utilisons l'égalité

$$\left\| \begin{matrix} K(x_1, x_1) & K(x_1, x_2) & \ldots & K(x_1, x_p) \\ K(x_2, x_1) & K(x_2, x_2) & \ldots & K(x_2, x_p) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ K(x_p, x_1) & K(x_p, x_2) & \ldots & K(x_p, x_p) \end{matrix} \right\|$$

$$< \prod_{1 \leqq i \leqq p-n} (x_i - x_{i+1}) \ldots (x_i - x_{i+n}) \prod_{1 \leqq K \leqq p-m} (x_k - x_{k+1}) \ldots ) x_k - x_{k+m}) M^p P^{\frac{p}{2}},$$

où M est la limite supérieure des nombres dérivés dans nos intervalles pour $x$ et $y$, et $b \geqq x_1 \geqq x_2 \geqq \ldots \geqq x_p \geqq a$.

PHOTO-ÉLECTRICITÉ. — *Cycles et traînage dans les cellules photo-électriques à atmosphère gazeuse.* Note ([2]) de M. G.-A. Boutry, présentée par M. Ch. Fabry.

Nous avons étudié ([3]) les propriétés d'une cellule photo-électrique à atmosphère gazeuse dans le cas où les mesures étaient brèves et où la tension et le flux lumineux appliqués à la cellule étaient ramenés à zéro avant chaque détermination. Un tel mode opératoire étant rarement utilisable, nous avons tracé les courbes caractéristiques de quelques cellules en faisant croître ou décroître de façon continue les variables précédentes. La figure ci-après

---

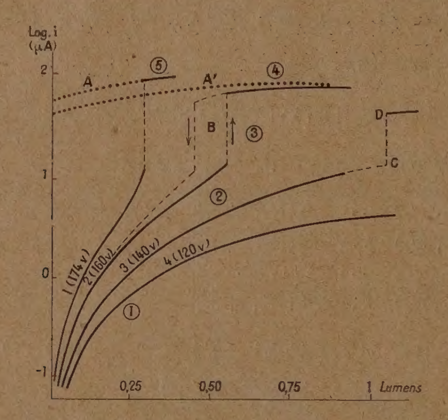
([1]) M. Lusternick m'a fait savoir et a démontré ce dernier théorème dans le cas $n=0$ et $m$ quelconque.

([2]) Séance du 30 mars 1931.

([3]) *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 411 et 620.

représente quelques-uns des résultats obtenus avec la cellule Dunoyer à laquelle se rapportent déjà les figures publiées dans nos Notes antérieures. (Les ordonnées sont ici proportionnelles aux logarithmes des courants mesurés en microampères; le chiffrage adopté est le même sur toutes les figures.)

*a. Cycles.* — Si l'on augmente le flux lumineux, à tension constante, de




façon à faire décrire au point figuratif une courbe telle que 1, aboutissant dans la région 5, et si on le fait ensuite décroître, le courant diminue faiblement (trajet A), mais ne retombe pas à zéro avec le flux.

Dans le cas d'une caractéristique telle que 2, lorsque après avoir atteint la région 4 on diminue le flux, le point figuratif décrit le trajet B dont aucun point ne coïncide avec la caractéristique montante. Les abscisses des deux verticales limitant le cycle ainsi engendré peuvent différer de 0,1 lumen; l'aire de ce cycle diminue s'il est décrit plusieurs fois de suite.

*b. Faux équilibre.* — Prolongeons maintenant la caractéristique montante n° 2 jusqu'à un flux très grand (20 lumens) et supprimons brusquement celui-ci : le courant ne s'annule pas immédiatement (trajet A') et la cellule reste illuminée. Cet état est instable : un certain temps après la disparition du flux, le courant s'annule à son tour. Le retard (de l'ordre de 10 secondes pour la courbe 2) croît avec la tension appliquée.

*c. Traînage.* — Montons enfin la caractéristique n° 3. Si l'on opère point par point et rapidement, on peut prolonger la courbe dans la région 2 jusqu'en C. Si à partir de ce moment on maintient constants le flux et la tension appliquée, on assiste à une augmentation *lente et irrégulière* du courant. En 10 minutes, sans que le flux ait varié du $\frac{1}{30000}$ de sa valeur, le

point figuratif décrit la droite verticale CD (augmentation du courant de 45 μA dans l'exemple actuel). Ce *traînage* est d'autant plus marqué que les flux incidents sont plus grands et les tensions plus petites. Dans des cas extrêmes (région 7) il peut être de l'ordre de 30 minutes.

Deux des causes auxquelles ces phénomènes semblent attribuables sont :

1° L'ionisation résiduelle de l'atmosphère de la cellule (faux équilibres).

2° L'augmentation de l'émission (connue depuis longtemps) quand la cathode est bombardée par des ions positifs nombreux et rapides. Cette augmentation apparaît très nettement chaque fois que le point figuratif de l'état de la cellule s'est placé dans l'une des régions 4 et 5 qui correspondent à de fortes densités spatiales au voisinage de la cathode. Les caractéristiques que l'on trace ensuite se placent toujours au-dessus des anciennes. Les variations peuvent être considérables : quand la cellule a débité 100 μA pendant quelques minutes, l'augmentation d'émission est en moyenne 100 pour 100, parfois 200 pour 100. Elles se produisent, à un degré moins élevé, et avec elles tous les phénomènes déjà décrits, en tous les points de la surface caractéristique, pourvu que la cellule ait débité quelques minutes. Elles ne dépassent guère 1 pour 100 dans la région 1, 3 à 8 pour 100 dans la région 2. Elles ont un caractère temporaire et semblent s'annuler après 24 heures de repos, si la cellule n'a pas débité longtemps des courants intenses.

Les résultats et les nombres précédents s'appliquent aux cellules de M. Dunoyer [1] et à toutes celles que nous avons pu nous procurer et dont la cathode était formée par une couche épaisse de potassium sensibilisé par décharge dans l'hydrogène. Au contraire les cellules à couche mince de M. Déjardin ne présentent que des variations très réduites de l'émission (en moyenne 2,5 pour 100 pour des courants de l'ordre de 100 μA).

En répétant les expériences précédentes, on pourra évaluer le plus ou moins de constance d'une cellule donnée fonctionnant dans des conditions déterminées. Il est important de remarquer que la constance et la sensibilité d'une cellule varient en sens inverse l'une de l'autre, en fonction de la tension appliquée et du courant débité. M. Dunoyer a le premier montré que les cellules hémisphériques construites par lui possédaient une « zone de deuxième régime » qui s'identifie avec la région 4 de notre surface caractéristique : à plusieurs reprises [2], il a publié la forme des caractéristiques à voltage variable aboutissant dans cette région.

---

(1) Seules ces cellules présentent une région 4, suffisamment étendue pour être utilisable.

(2) *Bulletin de la Société de Physique*, 1929, p. 89 S; *Recueil des Conférences d'Actualités scientifiques et industrielles faites au Conservatoire des Arts et Métiers en* 1929, p. 81-83.

On a proposé d'utiliser la très grande augmentation de courant qu'on peut obtenir en se plaçant à la base de la nappe 3 sur une caractéristique telle que 2 pour mesurer ou déceler de très faibles variations de flux lumineux. Un tel procédé semble bien difficile à mettre en œuvre : l'infidélité de la cellule dans de telles conditions sera très grande; le traînage empêchera d'obtenir un réglage stable; d'autre part, si les variations du flux sont lentes, la sensibilité sera très faible (cycle B); si elles sont rapides, il y aura faux équilibre, et le point figuratif restera sur la nappe 4.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'effet tampon dans les bains de nickelage.* Note [1] de MM. **J. Barbaudy** et **A. Petit**, présentée par M. H. Le Chatelier.

L'acidité des bains de nickelage donnant un dépôt satisfaisant ne peut varier que dans d'assez faibles limites autour d'une valeur moyenne, que l'on peut appeler l'acidité de fonctionnement, généralement comprise entre 4 et 5 unités pH pour les bains de nickelage à chaud que nous avons étudiés. La variation d'acidité d'un bain en marche dépend du rapport des rendements du courant à la cathode et à l'anode : s'il est supérieur à 1 l'acidité augmente, s'il est inférieur à 1 l'acidité diminue. Le premier cas, qui correspond à une attaque anodique trop lente, est le plus fréquent. On peut remédier à ces inconvénients par un contrôle suffisant du pH.

En général, les bains de nickelage renferment un constituant — presque toujours de l'acide borique — destiné à s'opposer aux variations accidentelles de l'acidité. Nous nous sommes proposé d'étudier le comportement des bains au point de vue du tamponnage, c'est-à-dire de la régulation du pH.

Van Slyke [2] appelle effet tampon $\beta$ la cotangente à la courbe de titrage, c'est-à-dire le quotient $\Delta B : \Delta pH$ où $\Delta B$ est la quantité de base ajoutée (ou la quantité d'acide changée de signe) mesurée en équivalents-grammes par litre et $\Delta pH$ la variation correspondante de l'acidité mesurée selon la méthode de Sörensen.

La courbe $\beta$ en fonction du pH permet de traduire la résistance du bain aux variations d'acidité aux environs d'un pH donné et spécialement aux environs de son pH de fonctionnement.

---

(1) Séance du 23 mars 1931.

(2) Van Slyke, *J. Biological Chemistry*, 52, 1922, p. 525 à 570.

*Détermination d'une courbe d'effet tampon.* — Elle comprend deux parties :

*a.* Le titrage potentiométrique du bain avec une solution acide ($SO^4H^2$) et une solution alcaline (NaOH) et l'établissement de la courbe $pH = f(B)$.

*b.* Le calcul de la cotangente à cette courbe pour chaque valeur du pH, ce qui est possible avec une précision suffisante en faisant le rapport $\Delta B : \Delta pH$ entre deux valeurs données du pH ($\Delta pH = 0,2$ ou $0,1$ si la variation est lente) et en prenant le quotient comme valeur de la cotangente au pH moyen.

B se calcule d'après le volume de solution titrée introduit dans un volume connu de bain et en faisant la correction sur le volume afin d'avoir la quantité de base ajoutée en équivalents-grammes par litre du volume total; le pH est mesuré avec une électrode à quinhydrome dans le vase de titrage muni d'un agitateur.

*Solutions étudiées.* — L'étude de l'effet tampon a porté sur trois bains; la figure 1 représente les courbes de titrage, la figure 2 les courbes d'effet tampon.

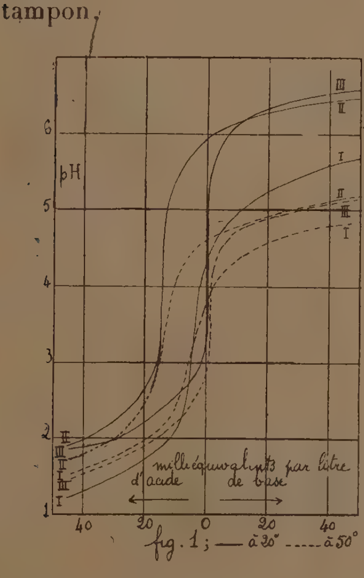


fig. 1; — à 20° ----- à 50°

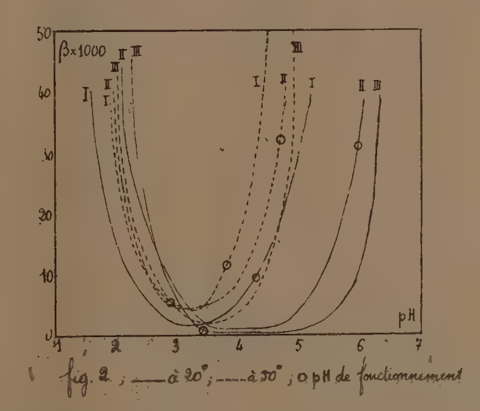


fig. 2; — à 20°; ---- à 50°; o pH de fonctionnement

Bain I de nickelage rapide à chaud, neuf, ayant la composition :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $SO^4Ni.7H^2O$ | 450g par litre, | soit | 3,2 N |
| $Cl^2Ni$ anhydre | 12g | » | 0,19 N |
| $BO^3H^3$ | 22g | » | 0,37 M |

Bain II de nickelage rapide à chaud usagé, dont la composition a été modifiée par les additions d'acide, de carbonate de nickel et les irrégularités de marche.

Bain III de nickelage, non tamponné.

Résultats. — *a. Effet tampon des bains à* 20°. — Les bains ont à 20° les pH de fonctionnement I : 4,35; II : 5,95; III : 3,30. Les courbes d'effet tampon montrent que les bains I et II sont tamponnés du côté alcalin alors que leur résistance aux additions d'acide diminue d'autant plus que le pH diminue jusque vers le pH 3,5. Au delà la solution est tamponnée par les ions H. Le bain III n'est pas tamponné du côté alcalin par rapport à son pH de fonctionnement. Il ne possède un effet tampon vers pH 6 que par la précipitation de l'hydroxyde $Ni(OH)^2$. L'addition d'acide borique a précisément pour but d'éviter cette précipitation en maintenant malgré l'addition de base un pH inférieur au pH de précipitation de l'hydroxyde.

*b. Influence de la température sur l'effet tampon.* — Les mesures précédentes ont été reprises à 50°. Aux environs du pH de fonctionnement l'effet tampon n'est que légèrement supérieur à celui mesuré à 20°. Mais les courbes (*fig.* 2) accusent un remarquable rétrécissement de la zone de non-tamponnage en même temps qu'un relèvement du minimum. Les trois bains se comportent de façon beaucoup plus semblable qu'à 20°, ce qui explique la plus grande tolérance dans la composition des bains de nickelage à 50° ainsi que la petitesse des écarts de température possibles.

*c. Influence de la température sur le* pH *de fonctionnement.* — La dernière remarque nous a amenés à étudier le déplacement du pH de fonctionnement avec la température. Voici un tableau des résultats :

| Bain. | 20°. | 40°. | 50°. | 80°. |
|---|---|---|---|---|
| I | 4,35 | 4,20 | 4,10 | 3,75 |
| II | 5,95 | 5,20 | 4,90 | 4,10 |
| III | 3,35 | 3,25 | 3,20 | 3,10 |
| Eau | 7,10 | 6,75 | 6,60 | 6,30 |

A cause de la variation considérable de l'ionisation de l'eau avec la température il est indispensable de comparer ces résultats avec le point neutre de l'eau (4e ligne). On obtiendra une représentation beaucoup plus significative de l'acidité aux différentes températures en calculant « l'acidité relative », rapport des concentrations en ions H dans la solution et dans l'eau pure à la même température et le « pH relatif », différence entre le point neutre et le pH.

Les courbes du pH relatif montrent une acidité relative presque constante

des bains I et II alors que celle du bain III croît assez rapidement avec la température sans doute à cause d'une hydrolyse non tamponnée du sulfate de nickel.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Protection du fer plongé dans les solutions salines aérées et réalisation d'une pile Evans.* Note [1] de MM. **E. Herzog** et **G. Chaudron**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Evans a donné une explication satisfaisante de la corrosion du fer par les solutions salines aérées, voisines de la neutralité [2]. Il a montré par de multiples exemples que les parties les plus aérées de ce métal fonctionnent comme cathode et les autres comme anode. L'étude quantitative de ces piles n'a pas encore été faite par suite de la difficulté de former une surface cathodique ou anodique s'étendant sur la totalité d'une électrode.

C'est la réalisation d'une telle pile qui fait l'objet de ce travail ainsi que son application à l'étude d'un certain nombre de corps protégeant le fer contre ce genre de corrosion.

On peut exagérer ces effets de corrosion en saturant les solutions salines avec de l'oxygène sous pression [3].

Nous avons ainsi pu observer l'intensité de l'attaque au bout d'un temps relativement court, quand des compartiments cathodiques et anodiques peuvent se former d'une façon très nette, par exemple dans le cas de la corrosion par les sels amoniacaux d'une plaquette de fer verticale où, par suite d'une différence de densité notable entre l'ammoniaque cathodique et le sel de fer anodique, la séparation peut se produire facilement.

Nous avons tenu compte de cette observation en réalisant notre pile; les deux plaques de fer formant cathode et anode se trouvent placées dans des compartiments séparés par une cloison poreuse (*fig.* 1). Au début des expériences, les deux plaquettes de fer doivent avoir le même poli. Pour amorcer rapidement la pile, il est nécessaire de faire barboter de l'air autour de la cathode ou bien d'ajouter un peu d'eau oxygénée diluée. On observe que le potentiel croît lentement à partir de 0,15 à 0,20 volt et se fixe après plusieurs heures de débit aux environs de 0,4 à 0,43 volt. Le débit de la pile croît lentement au fur et à mesure de sa formation, puis devient constant.

---

(1) Séance du 23 mars 1931.

(2) Evans, *J. Inst. Met.*, **30**, 1923, p. 261.

(3) E. Herzog et G. Chaudron, *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1189.

La pile est ainsi constituée par la chaîne suivante :

Fer aéré (NaOH) — Fer non aéré ($FeCl^2$ ou $FeSO^4$).

Des expériences que nous décrirons prochainement montrent que le débit d'une telle pile est déterminé principalement par la concentration de l'oxygène (corps dépolarisant) autour de la cathode et croît avec cette concentration jusqu'à une certaine valeur limite.

Au début de la formation des compartiments, lorsqu'on part d'électrodes neuves, l'agitation, facilitant la diffusion, abaisse le potentiel de la pile; au contraire, après avoir fait débiter la pile, pendant 5 à 6 heures par exemple,

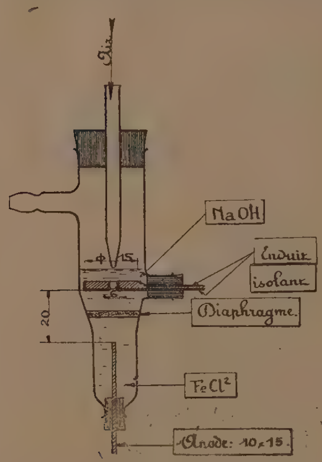



Fig. 1. — Pile à différence de concentration en oxygène.

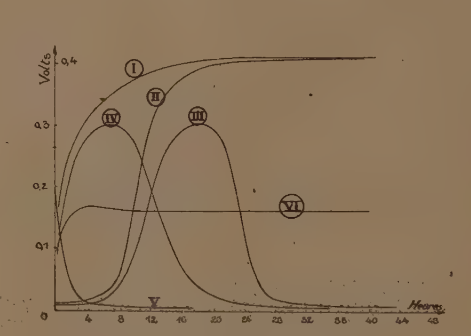



Fig. 2. — Courbes potentiel-temps.
I, solution NaCl ou AmCl, pH = 7 ou 6; II, solution NaCl + 0,2 °/₀ acétate de sodium; III, NaCl + 0,2 °/₀ citrate de sodium. pH = 4; IV, NaCl + 0,2 °/₀ citrate, pH = 7; V, NaCl + 0,2 °/₀ phosphate de sodium, pH = 5; VI, eau de mer.

tout se passe comme si l'on avait affaire à une pile galvanique; en effet, après avoir lavé soigneusement les électrodes, on peut reformer l'élément beaucoup plus rapidement qu'en partant d'électrodes fraîches.

Pour étudier les effets de protection dus à des additions au bain d'attaque, nous avons établi les courbes du potentiel de la pile en fonction du temps.

Dans des expériences préliminaires nous avions constaté que toute une série de corps : borates, phosphates, arséniates, bicarbonates, oxalates, citrates, acétates etc., avaient un effet protecteur. Ceci s'explique par la

propriété qu'ont ces corps de gêner la formation des compartiments acides et basiques (effet tampon) nécessaires, comme nous venons de le dire, pour la constitution de la pile à haut voltage (0,4 à 0,43 volt).

Avec le chlorure de sodium ou d'ammonium, on obtient une courbe du type I (voir *fig.* 2). Avec les additions de corps tampons, on obtient au début (courbe II) une branche de courbe tangente à l'axe des temps, puis dès que le corps tampon ne peut plus exercer son action, le potentiel croît comme dans le cas de la courbe I. Il y a de nombreux corps (citrates, oxalates, tartrates) qui donnent une courbe plus compliquée (courbe III). Le voltage de la pile passe par un maximum, puis décroît et se fixe enfin à une valeur basse, à 0,02 volt. Ce phénomène correspond à la formation d'une pellicule visible sur les électrodes. Si l'on ajoute le corps tampon dans une solution d'un pH tel qu'il ne puisse agir, on obtient alors une courbe du type IV qui ne présente pas le début tangent à l'axe des temps correspondant à l'effet tampon. En milieu acide, de pH = 5, cas de la corrosion par les sels ammoniacaux ou le potazote (mélange de chlorure de potassium et de chlorure d'ammonium), les phosphates et arséniates donnent rapidement une pellicule anodique très tenace. On obtient alors une courbe du type V, le voltage s'établissant à une valeur très basse. En milieu neutre, les effets pellicule et tampon doivent se superposer.

Le dispositif que nous avons conçu permet encore de comparer l'action sur le fer de l'eau de mer (courbe VI) et d'une solution de chlorure de sodium (courbe I); le maximum dans la courbe VI est seulement de 0,15 à 0,16 v. Ce résultat est en bon accord avec les expériences faites par perte de poids après corrosion dans ces liqueurs. Dans le cas de l'attaque par l'eau de mer, il se produit un dépôt visible de magnésie sur la cathode qui doit gêner sa dépolarisation. Ce phénomène de protection peut être dû tout simplement à un effet physique : l'oxygène arriverait plus difficilement sur la cathode. On peut aussi attribuer à la magnésie un rôle dans le processus chimique de la dépolarisation. Nous poursuivons l'étude de ce phénomène.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action des électrolytes sur les colorants substantifs.* Note [1] de MM. **L. Meunier** et **M. Lesbre**, transmise par M. V. Grignard.

On sait qu'à doses massives les électrolytes sont capables de provoquer une polymérisation des colorants substantifs allant jusqu'à la coagulation; nous avons reconnu qu'au contraire, à doses suffisamment faibles, ils peuvent déterminer une augmentation de dispersion du colorant dans des solutions aqueuses.

Les résultats sont particulièrement nets dans le cas de la congorubine, colorant substantif dont la sensibilité à l'action coagulante de tous les électrolytes (acides, sels neutres ou bases) est très accusée [2].

Les solutions de ce colorant pur, dans l'eau pure, sont rouges; elles virent progressivement au bleu et enfin coagulent en bleu par des doses croissantes d'électrolytes. Les solutions virées au bleu apparent renferment en réalité un mélange de grosses particules bleues et de petites particules rouges dont l'équilibre est réglé par la nature et le taux de l'électrolyte ainsi que par la température. Le chauffage des solutions bleues les ramène au rouge; elles redeviennent bleues par refroidissement.

Si l'on teint du coton, à froid, dans des solutions franchement virées au bleu, on peut obtenir une fibre d'apparence bleue, mais qui, séchée et simplement frottée pour éliminer les particules bleues, grossières, fixées en surface, laisse apparaître une teinture interne solide, rouge.

I. Nous avons étudié tout d'abord l'action protectrice que pouvaient exercer sur des solutions de congorubine des doses très faibles d'électrolytes, vis-à-vis de l'action ultérieure de doses massives.

Nous avons préparé, par exemple, des solutions de congorubine pure à 0,05 pour 1000, additionnées respectivement de chlorure de sodium pour en faire des solutions N/700 ($B_1$), N/332 ($B_2$), N/166 ($B_3$), N/80 ($B_4$). Une cinquième solution ($B_0$) ne contenait pas de sel. Ces cinq solutions, conservées au thermostat à 25° pendant 4 heures, ont été additionnées ensuite d'une dose massive de NaCl de manière que leur teneur corresponde à N/5. Par observation au colorimètre à cellule photo-électrique de Toussaint, nous avons déterminé les temps que mettaient ces cinq solutions

---

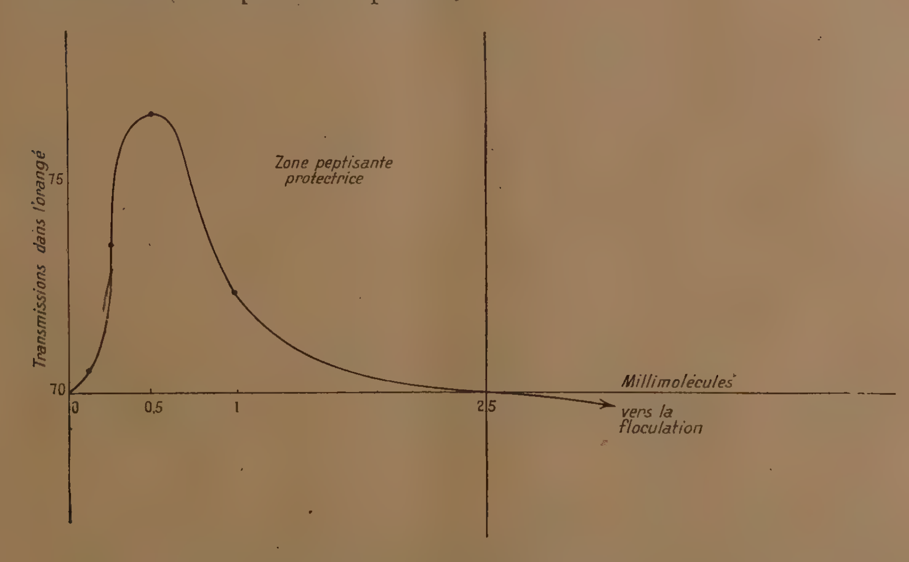
[1] Séance du 23 mars 1931.

[2] Ostwald, *Kolloïdchem. Beihefte*, 10, 1919, p. 197.

pour atteindre l'absorption maximum qui caractérise la fin du virage précédant la coagulation. Nous avons trouvé :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Pour $B_0$ | 14 heures | (temps minimum) | |
| » $B_1$ | 18 | » | |
| » $B_2$ | 20 | » | |
| » $B_3$ | 21 | » | (temps maximum) |
| » $B_4$ | 17 | » | |

Les liqueurs $B_1$, $B_2$, $B_3$, $B_4$ étaient donc protégées contre la coagulation, avec maximum de protection pour $B_3$.




II. En étudiant la transmission de la lumière pour la radiation orangée (6100 Å), voisine de la dominante, dans les solutions de congorubine à 0,05 pour 1000, additionnées de doses faibles, croissantes, de chlorure de sodium, nous avons établi une courbe mettant nettement en évidence une augmentation variable de transmission, qui caractérise, d'après le principe de Stenger, une augmentation du degré de dispersion. Le maximum correspond à 0,5 millimolécule pour 100, soit N/200 NaCl, concentration voisine de celle de la liqueur $B_3$.

On peut établir pour chaque électrolyte une courbe analogue et l'on observe que, dans le cas des acides, la zone peptisante est annulée, tandis que, dans le cas des bases, elle est considérablement élargie. La protection constatée en I n'est donc que la conséquence d'une augmentation du degré

de dispersion du colorant produite par la première addition très faible d'électrolyte.

Ces résultats sont à rapprocher des intéressants travaux de M. Boutaric et de Mlle Perreau (1) sur les suspensions de gomme gutte et les sols de sulfure d'arsenic, pour lesquels ils avaient observé des phénomènes de protection par des doses minimes d'électrolytes.

III. Nous avons repris, en utilisant le photocolorimètre à cellule, les déterminations d'Ostwald, faites par observation directe, sur les pouvoirs de virage équivalents de divers électrolytes vis-à-vis d'une solution de congorubine à 0,01 pour 1000; nous avons obtenu des résultats concordant, dans l'ensemble, avec ceux d'Ostwald et vérifiant, dans leur allure générale, la loi de Schulze-Hardy, établie dans le cas des suspensoïdes caractérisés.

| Électrolytes. | NaCl. | KCl. | KI. | CNSK. | $SO^4K^2$. | $SO^4Na^2$. | $MgCl^2$. | $(CH^3—COO)^3Al$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Vol. équiv. | 1,0 N/2 | 0,9 N/2 | 0,7 N/2 | 1,3 N/2 | 0,9 N/2 | 0,6 N/2 | 4,5 N/200 | 0,7 N/200 |

| Électrolytes | HCl. | $SO^4H^2$. | NaOH. | $Ba(OH)^2$. |
|---|---|---|---|---|
| Volumes équivalents | 0,2 N/200 | 0,2 N/200 | 4,1 N/2 | 2,5 N/20 |

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les ferrites : relation entre leurs structures cristallines et leurs propriétés magnétiques.* Note (2) de M. **H. Forestier**, présentée par M. M. de Broglie.

Dans une étude antérieure (3) sur les ferrites, dont nous avons donné une méthode générale de préparation, nous avons montré que ces corps de formule $Fe^2O^3.MO$ possédaient des propriétés magnétiques variables suivant la nature du métal M. Les ferrites de cuivre, de fer, de nickel et de magnésium ont un coefficient d'aimantation élevé, dont les variations en fonction de la température présentent la même allure que celles de la magnétite naturelle. Les ferrites de strontium, de baryum et de plomb ont un coefficient d'aimantation nettement plus faible et donnent des courbes thermomagnétiques et dilatométriques différentes des précédentes dans lesquelles l'anomalie à la température du point de Curie est

(1) *Revue générale des Colloïdes*, **19**, 1925, p. 129 et 167.

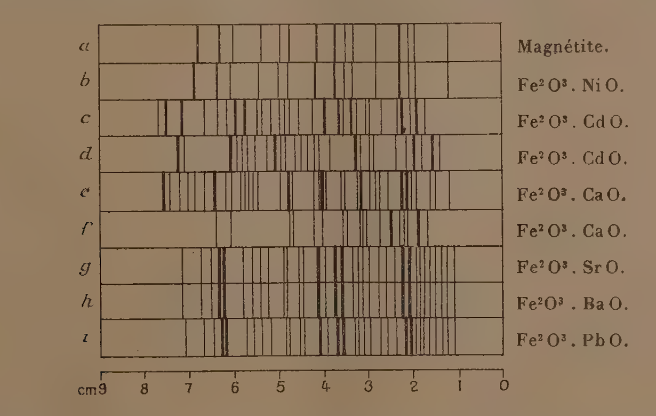
(2) Séance du 30 mars 1931.

(3) H. Forestier, *Ann. de Chimie*, 9, 1928, p. 316. — H. Forestier et G. Chaudron, *Comptes rendus*, **182**, 1926, p. 777.

beaucoup moins accentuée. Enfin, les ferrites de cadmium et de calcium, dont le coefficient d'aimantation est intermédiaire entre les deux catégories précédentes, sont des corps dépourvus d'hystérèse, et ayant pratiquement atteint la saturation dans un champ de 200 gauss environ ; ces deux corps perdent leur ferromagnétisme d'une manière irréversible, après un recuit d'une durée suffisante à haute température.

Nous avons pensé que l'étude des structures cristallines de ces ferrites, au moyen de l'analyse aux rayons X, pourrait nous permettre d'expliquer ces différences de propriétés, ainsi que l'évolution des ferrites de calcium et de cadmium.

Les ferrites de cuivre, fer, nickel, magnésium ont été étudiés récemment par Holgersson [1] qui leur a attribué la structure des spinelles, analogue à la magnétite naturelle, avec un paramètre compris entre 8 et 9 Å. Les spectrogrammes que nous avons obtenus avec ces mêmes corps par la méthode des poudres ont confirmé les résultats d'Holgersson (*fig.* *a* et *b*). Les




ferrites de strontium, baryum, plomb (*fig.* *g*, *h*, *i*) nous ont donné, par contre, des résultats tout différents qui montrent que ces composés n'ont pas la structure des spinelles, ni la structure cubique en général; ils semblent présenter plutôt le mode d'arrangement hexagonal compact, le rapport des paramètres $\frac{c}{a}$ étant égal dans ce cas à 1,8; les distances réticulaires sont sensiblement les mêmes pour les trois corps. Cette forme cristalline paraît être également celle du ferrite de cadmium ferromagnétique

(1) Sven Holgersson, *Lunds Universitets Arsskrift*, 23, IX, 1927.

(*fig. d*), dont le rapport des paramètres $\frac{c}{a} = 1,64$ indiquerait un arrangement des atomes dans le cristal, très voisin de la structure cubique à faces centrées qui est celle du ferrite de cadmium paramagnétique (*fig. c*) de paramètre égal à 8,45 Å. Le ferrite de calcium ferromagnétique (*fig. f*) n'est pas cubique et sa structure n'a pu être déterminée, le ferrite paramagnétique (*fig. e*) cristallise dans une forme très différente de la précédente qui pourrait être quadratique à faces centrées $\left(\frac{c}{a} = 0,8\right)$. L'examen röntgenographique effectué sur ces deux composés permet d'expliquer l'évolution de leurs propriétés magnétiques après chauffage : cette évolution correspond, en effet, à une véritable transformation allotropique; les formes cristallines ferromagnétiques, préparées à basses températures, étant des formes instables.

Nous avons pensé que les différences de structure observées dans la série des ferrites $Fe^2O^3.MO$ pouvaient être dues au métal bivalent M; si l'on classe par ordre de grandeurs croissantes les rayons [1] des ions M, on obtient le tableau suivant :

| | $R_M$. | $\frac{R_M}{R_O}$. | | $R_M$. | $\frac{R_M}{R_O}$. | | $R_M$. | $\frac{R_M}{R_O}$. | | $R_M$. | $\frac{R_M}{R_O}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mg. | 0,78 | 0,59 | Cu. | 0,83 | 0,62 | Cd. | 1,03 | 0,78 | Sr. | 1,27 | 0,96 |
| Ni.. | 0,78 | 0,59 | Fe. | 0,83 | 0,62 | Ca. | 1,06 | 0,80 | Pb. | 1,32 | 1,00 |
| Co. | 0,82 | 0,62 | Zn. | 0,83 | 0,62 | | | | Ba. | 1,43 | 1,06 |

où $\frac{R_M}{R_O}$ est le rapport du rayon de l'ion M au rayon de l'ion oxygène. Ce tableau montre nettement que la structure des ferrites ne dépend que du rapport du rayon du métal M au rayon de l'oxygène O : lorsque $\frac{R_M}{R_O} \leqq 0,62$, la seule structure stable est celle des spinelles; lorsque $\frac{R_M}{R_O} \geqq 0,96$, la seule structure stable est celle du type $Fe^2O^3.SrO$. Quand $0,62 < \frac{R_M}{R_O} < 0,96$ les composés obtenus possèdent chacun deux formes cristallines différentes, la forme instable étant ferromagnétique. Il est à noter que V. Goldschmidt [2] a trouvé un résultat analogue dans le cas des composés du type $MO^2$, ces corps ont la structure du rutile pour $\frac{R_M}{R_O} < 0,7$ et celle de la fluorine quand $\frac{R_M}{R_O} > 0,7$.

---

(1) V. M. Goldschmidt, *Trans. Faraday Soc.*, 25, 1929, p. 253.

(2) V. M. Goldschmidt, *loc. cit.*

Ces résultats mettent en évidence l'influence des variations de structure cristalline sur les propriétés magnétiques des corps ferromagnétiques. En effet, nous pouvons constater que les différences de propriétés entre les divers ferrites, signalées au début de cette Note, coïncident avec les différences de structures types, le ferromagnétisme étant beaucoup plus marqué chez les composés du type spinelle — le ferrite de zinc qui est un corps paramagnétique fait seul exception à cette règle — . De plus, le cas des ferrites de cadmium et de calcium, montre qu'un changement de structure peut faire disparaître complètement le ferromagnétisme, le moment magnétique de l'atome de fer dans la forme instable présentant alors une grande mobilité (absence d'hystérèse).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sclaréol et dérivés.*
Note [1] de M. **Maurice-Marie Janot**, présentée par M. A. Béhal.

J'ai indiqué [2] pour le *sclaréol*, alcool solide retiré de l'essence «absolue» de *Salvia sclarea* L., en m'appuyant sur l'analyse et la détermination cryoscopique du poids moléculaire, la formule provisoire $C^{17}H^{30}O^{2}$; mais en poursuivant l'étude de la constitution de ce produit, j'ai été amené à l'obtenir à un degré de pureté beaucoup plus grand.

Par cristallisations répétées dans l'éther de pétrole, soit du sclaréol (P. F. 105°-106°) isolé directement de la partie solide de l'essence, soit du sclaréol obtenu par distillation (Éb. 163°-166° sous $0^{mm},25$) on aboutit à un corps dont l'analyse justifie la formule $C^{20}H^{36}O^{2}$.

C pour 100 : Trouvé : 77,57; 77,97; 77,93; 77,70; 77,87. Calculé : 77,85.
H pour 100 : Trouvé : 11,58; 11,60; 11,84; 11,88; 11,65. Calculé : 11,76.

Le dosage de H actif selon Zerewitinoff conduit à 2,15 et 2,10, ce qui indique que les deux atomes d'oxygène de la molécule sont engagés dans deux oxhydryles.

Bien que les données antérieures des poids moléculaires soient ou trop élevées ou trop faibles, l'obtention et l'analyse du sclaréol hydrogéné confirment la nouvelle formule.

---

(1) Séance du 30 mars 1931.
(2) M.-M. Janot, *Comptes rendus*, **191**, 1930, p. 847.

En effet, en solution dans l'alcool dilué ou dans l'acétate d'éthyle et en présence soit de palladium colloïdal ou de noir de platine, le sclaréol fixe catalytiquement une quantité d'hydrogène correspondant à une molécule pour donner le *dihydrosclaréol* $C^{20}H^{38}O^{2}$

| | C pour 100. | | | H pour 100. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Trouvé | 77,43 | 77,52 | 77,26 | 11,80 | 12,41 | 12,11 |
| Calculé | | 77,34 | | | 12,34 | |

Par hydrogénation en solution acétique, le catalyseur étant l'oxyde de platine [technique d'Adams et Schriner (1)], la réduction va plus loin, il se produit une élimination partielle d'oxygène et l'on obtient un liquide bouillant à 130°-132° sous $0^{mm},10$ dont la combustion indique la persistance d'un atome d'oxygène et de 20 atomes de carbone, mais il n'est pas certain que ce soit là un corps unique.

*L'acide sclaréolique* dont le point de fusion le plus élevé obtenu est de 153°-155° a pour formule $C^{19}H^{34}O^{4}$

| | C pour 100. | H pour 100. |
|---|---|---|
| Trouvé | 69,59 | 10,59 |
| Calculé | 69,88 | 10,50 |

Le titrage de H actif donne OH pour 100 : 15,35 pour 15,64 calculé pour 3 atomes d'hydrogène actif.

Le sclaréol est donc un bialcool de la série diterpénique, possédant au moins une liaison éthylénique; l'obtention facile d'aldéhyde formique et l'étude en cours de ses produits de déshydratation totale, carbures diterpéniques *sclarène* et *cyclosclarène* $C^{20}H^{32}$ permettent d'écrire la formule

$$CH^{2}=C^{19}H^{32}\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sels complexes d'or et de sodium dérivés de l'acide camphodithiocarbonique*. Note (2) de M. **Louis Lecoq**, présentée par M. A. Béhal.

Le camphodithiocarbonate de sodium utilisé au cours de ces recherches a été préparé selon les indications de L. Tchougaeff et G. Pigoulewsky (3)

(1) Adams et Schriner, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 2171.

(2) Séance du 16 mars 1931.

(3) *Comptes rendus*, 153, 1911, p. 388.

par fixation du sulfure de carbone sur le camphre sodé, en milieu xylénique. Ce camphodithiocarbonate alcalin est oxydable et difficile à isoler à l'état pur et sec. Mais l'expérience montre que la solution, obtenue par épuisement à l'eau des produits de la réaction précédente, représente un matériel de départ parfaitement utilisable pour la double décomposition avec le chlorure d'or; la teneur de cette solution en camphodithiocarbonate de sodium pouvant, d'ailleurs, être évaluée, avec une approximation suffisante, par un dosage volumétrique à l'iode.

*Préparation.* — En versant, à température ordinaire, une solution aqueuse de chlorure d'or à 5 pour 100, préalablement neutralisée, dans une solution sensiblement demi-normale, récemment préparée, de camphodithiocarbonate de sodium, de telle façon que ce dernier sel reste en notable excès, on détermine la formation d'un précipité jaune brun, fortement hydraté, qu'on ne peut isoler par filtration ou par essorage. On le recueille en agitant la suspension aqueuse avec la moitié de son volume d'éther. Dans ces conditions, le précipité se dissout en formant avec l'éther et l'eau un mélange ternaire, fortement coloré en rouge, très dense, qui se rassemble lentement au fond du vase. Au bout de quelques heures, on décante cette liqueur lourde ainsi que l'excès d'éther qui surnage la solution mère, et l'on agite celle-ci à nouveau, à deux reprises, avec de l'éther neuf.

Toutes les liqueurs d'épuisement sont finalement réunies et leur mélange est additionné largement d'une solution de chlorure de sodium à 10 pour 100; tout l'or passe aussitôt dans l'éther. La solution éthérée est séparée, soigneusement lavée avec de nouvelles portions de la solution de sel marin, séchée sur le sulfate de sodium sec et distillée sur le bain-marie dans un ballon taré. Le produit de l'évaporation est repris immédiatement par deux fois son poids d'éther ordinaire. Abandonnée au refroidissement, cette solution se solidifie en une masse cristalline parfaitement homogène, formée de longues aiguilles mordorées qu'on essore, lave à l'éther et abandonne quelques heures dans le vide sulfurique.

L'analyse montre que ces cristaux sont constitués par le camphodithiocarbonate double d'or et de sodium hydraté, de composition

$$\left[C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ CH.CSS\end{array}\right.\right]^2 Au, Na + 9H^2O.$$

Trouvé pour 100 : Au, 23,3; Na, 2,7; $H^2O$, 18,5; S, 15,6.

Calculé pour 100, d'après $[C^{10}H^{15}.O.CS^2]^2AuNa + 9H^2O$ : Au, 23,5; Na, 2,7; $H^2O$, 19,3; S, 15,2.

L'éther provenant de l'essorage fournit, par évaporation spontanée, une nouvelle récolte de ces aiguilles et retient finalement la portion du complexe ayant subi, au cours des opérations, une déshydratation. De même, la solution mère de camphodithiocarbonate de sodium, restée trouble malgré les épuisements répétés, se remplit, après quelques jours de repos, d'une masse ouatée de longues aiguilles qu'on

peut recueillir facilement par essorage. Débarrassées du sel alcalin qui les souille, par une reprise à l'éther en présence de la solution de chlorure de sodium à 10 pour 100, elles fournissent une nouvelle provision de cristaux identiques aux précédents.

Le poids total des cristaux recueillis est voisin du rendement calculé pour le complexe à $9OH^2$.

*Propriétés.* — Le camphodithiocarbonate double d'or et de sodium, hydraté à $9H^2O$, est extrêmement soluble dans l'alcool et l'acétone. L'eau ne le précipite pas dans ces solutions; il se dissout également en abondance, ainsi qu'on l'a vu au cours de la préparation, dans l'eau chargée d'éther. Mais l'addition d'électrolytes le sépare sans altération de toutes ces solutions aqueuses. Il est soluble également, malgré son degré d'hydratation élevé, dans le sulfure de carbone et le chloroforme, et, moins abondamment, dans l'éther. Toutes ces solutions sont rouge vif.

Le benzène et la ligroïne ne le dissolvent pas à froid. Abandonné à température ordinaire au contact du benzène, il se déshydrate et se transforme partiellement en complexe jaune à $3H^2O$. Si l'on distille sa suspension benzénique, il se dissout lentement avec une coloration rouge en se déshydratant.

Séché avec précaution à l'étuve, à une température ne dépassant pas 100°, l'hydrate à $9H^2O$ perd complètement son eau d'hydratation sans s'altérer. Le complexe anhydre, ainsi obtenu, est soluble en rouge vif dans tous les liquides organiques et dans les huiles végétales.

Le camphodithiocarbonate double d'or et de sodium en solution dans l'eau éthérée ou acétonique n'est pas réduit par l'acide oxalique à l'ébullition. Ces solutions, additionnées d'acide chlorhydrique ou acétique dilués, fournissent un acide aurocamphodithiocarbonique que l'éther abandonne sous forme d'une poudre amorphe rouge, instable, perdant rapidement $SH^2$. Néanmoins, l'acide récemment préparé est susceptible de reproduire le complexe primitif par agitation de sa solution éthérée avec la soude diluée.

Le camphodithiocarbonate double d'or et de sodium peut exister sous plusieurs états d'hydratation différents.

*a.* En ajoutant à la solution éthérée du complexe à $9H^2O$, deux fois son volume de benzène, on isole facilement le complexe.

$$\left[C^8H^{14}\begin{cases}CO\\ |\\ CH-CSS\end{cases}\right]^2 Au, Na + 3H^2O.$$

Trouvé pour 100 : Au, 26,4; Na, 3,1; $H^2O$, 7,4; S, 16,1.

Calculé pour 100, d'après $[C^{10}H^{15}.O.CS^2]^2Au, Na + 3H^2O$ : Au, 26,9; Na, 3,2; $OH^2$, 7,3; S, 17.

Longues aiguilles jaunes, très différentes d'aspect des précédentes, mais possédant sensiblement les mêmes solubilités. Leur solution dans l'éther et dans l'eau éthérée est jaune clair, mais fournit avec les acides dilués l'acide aurocamphodithiocarbonique rouge.

*b*. Par une ébullition prolongée à reflux avec le benzène les aiguilles à $9OH^2$ se dissolvent en faible quantité. Après filtration du benzène bouillant se dépose, par refroidissement, une poudre cristalline jaune qui possède une constitution voisine de

$$\left[C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ CH-CSS\end{array}\right.\right]^2 Au, Na + H^2O,$$

Trouvé pour 100 : Au, 27,3; Na, 3,3; $H^2O$, 2,5; S, 17,2.

Calculé pour 100, d'après $[C^{10}H^{15}.O.CS^2]^2Au.Na + H^2O$ : Au, 28,3; Na, 3,3; $H^2O$, 2,6; S, 18,4.

et dont les propriétés sont les mêmes que celles du complexe à $3H^2O$.

En conclusion le chlorure d'or, par réaction avec le camphodithiocarbonate de sodium, donne un camphodithiocarbonate double d'or et de sodium dans lequel l'or se trouve dissimulé à ses réactifs habituels et possédant certaines analogies avec l'hyposulfite double d'or et de sodium. Ce sel est susceptible d'exister sous divers états d'hydratation.

PHYSIOLOGIE. — *Recherches physiologiques relatives à la séparation du sang veineux et du sang artériel dans le cœur de la Grenouille.* Note [1] de M. **Acolat**, présentée par M. E.-L. Bouvier.

Les particularités de la structure du cœur de la Grenouille, décrites dans ma précédente Note [2], ont fait prévoir que la séparation des sangs dans le ventricule est presque complète. Les observations antérieures de Brücke, de Sabatier et d'Ozorio de Almeida sur la coloration différente des parties droite et gauche du ventricule en diastole corroborent cette

(1) Séance du 16 mars 1931.

(2) Acolat, *Recherches anatomiques relatives à la séparation du sang veineux et du sang artériel dans le cœur de la Grenouille* (*Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 767).

prévision. L'expérience suivante vient encore la confirmer. Dans l'appareil circulatoire central de la Grenouille on remplace le sang par le liquide physiologique de Ringer-Locke; puis on colore celui qui arrive par la veine cave inférieure avec du bleu de méthylène et celui qu'apporte le tronc des veines pulmonaires avec de l'éosine, en veillant à faire parvenir les colorations au même moment dans les oreillettes; on voit alors la région droite du ventricule se colorer en bleu et la région gauche en rouge, une ligne assez nette séparant le bleu du rouge ([1]).

Mais dès lors la considération des quantités très inégales — trois et un — de sang veineux et de sang artériel dans les oreillettes conduit à envisager, comme il a été signalé, le passage d'une partie du sang veineux dans les crosses aortiques pour que les circulations générale et pulmo-cutanée s'effectuent régulièrement. Une seconde expérience semble bien l'établir. Sur une Grenouille préparée comme pour l'expérience de coloration, on fait arriver par le tronc des veines pulmonaires du liquide de Ringer-Locke et par la veine cave inférieure le même liquide additionné de quelques gouttes de ferrocyanure de sodium ([2]). On reçoit séparément d'une part le liquide qui s'échappe de l'aorte et d'autre part celui qui sort des arcs pulmonaires, ces vaisseaux ayant été préalablement sectionnés et munis de petites canules ([3]). Les deux quantités recueillies sont sensiblement égales, malgré l'alimentation plus grande par la veine cave inférieure au cours de l'expérience. Chacune d'elles donne avec le perchlorure de fer une coloration bleue, mais d'intensité différente. Comme le tronc des veines pulmonaires n'a conduit au cœur que du Ringer, le liquide écoulé de l'aorte n'aurait pas donné de coloration dans le cas d'une séparation complète. La grande circulation a donc reçu par l'aorte une partie du contenu de l'oreillette droite. La figure montre que si cette partie équivaut au tiers, l'équilibre à la sortie du cœur est rétabli; de plus la coloration du mélange qui en résulte doit être, comme elle a été trouvée effectivement, moitié moins intense que celle des deux tiers lancés dans le système pulmo-cutané.

---

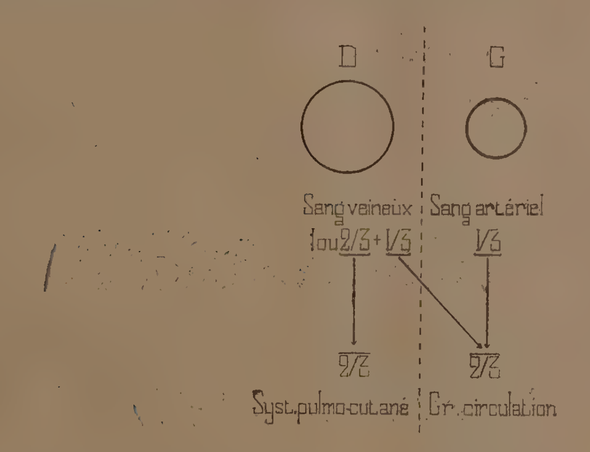
([1]) Pour obtenir ce résultat, les liquides placés dans des réservoirs dont on peut modifier l'élévation, s'écoulent par de fins tubes de caoutchouc terminés par de petites canules et munis de pinces à vis.

([2]) Le ferrocyanure de sodium donne à très faible dose une réaction bleue avec un sel ferrique et le cation Na n'a pas d'action sensible sur le cœur.

([3]) Pour rester dans les conditions de la circulation naturelle, la résistance que produisait le réseau des capillaires pulmonaires et cutanés est rétablie en plaçant des canules plus fines sur les arcs pulmonaires que sur l'aorte.

La répartition des quantités ainsi déterminées et leur retour au point de départ ne présentent pas de difficulté; en effet la circulation pulmo-cutanée se divise en deux courants qui doivent avoir sensiblement la même importance : la moitié, soit un tiers, est dirigée vers les poumons, d'où elle revient à l'oreillette gauche; l'autre tiers se rend à la peau d'où, après oxygénation, il est conduit par les veines cutanées et sous-clavières dans les veines caves supérieures où il se mélange aux deux tiers de sang veineux revenant des organes, pour reconstituer les trois tiers de l'oreillette droite.

En conséquence, dans l'appareil circulatoire de la Grenouille le sang




veineux se mélange au sang artériel à deux reprises : une première fois, indiscutablement, avant l'arrivée à l'oreillette droite et une deuxième fois à la sortie du cœur. Le second mélange, ne pouvant se faire que d'une façon insignifiante dans le ventricule, doit s'effectuer évidemment au niveau du bulbe pendant qu'il est en diastole et qu'un espace existe entre sa paroi et le bord libre de la valvule spirale. Même dans cette région le sang artériel ne paraît pas entrer en totalité dans le mélange. De nouvelles expériences de coloration sont tentées pour vérifier ces deux hypothèses.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches sur la levure de bière. Conditions expérimentales de son action sur la cystine.* Note de MM. **R. Fabre** et **H. Simonnet**, présentée par M. E. Leclainche.

Nous avons démontré [1] que, par dessiccation de la levure de bière, les dérivés sulfhydrylés sont libérés de leurs combinaisons naturelles et peuvent alors se dissoudre dans l'eau distillée. On observe le même pouvoir réducteur vis-à-vis de la cystine, que l'on s'adresse à la levure desséchée dans le vide, en présence d'anhydride phosphorique, ou à la solution aqueuse obtenue par épuisement de cette levure desséchée. Celle-ci, d'ailleurs, après action de l'eau, est totalement privée d'action réductrice; les conditions expérimentales réglant le pouvoir oxydo-réducteur de la levure de bière peuvent donc être précisées par l'étude de cette solution aqueuse, de composition moins complexe que la levure elle-même.

*Préparation de la solution d'extraction aqueuse de levure.* — La levure de bière fraîche (levure de brasserie ou levure des boulangers) est déshydratée par séjour de 8 à 10 heures dans le vide ($5^{mm}$) en présence d'anhydride phosphorique. $15^{g}$ du produit obtenu — correspondant à $50^{g}$ de levure fraîche — sont pulvérisés finement et mélangés à $50^{cm^3}$ d'eau distillée. La suspension homogène est centrifugée à grande vitesse pendant 10 minutes, ce qui permet de séparer un liquide légèrement opalescent. Un second liquide d'extraction est obtenu de façon identique, puis réuni au premier. La totalité de la solution aqueuse est diluée à $150^{cm^3}$, et centrifugée à nouveau pour réaliser une séparation aussi parfaite que possible des éléments figurés.

*Action des adsorbants sur la solution extractive précédente.* — La solution aqueuse ainsi préparée de pH 6,2 possède un pouvoir réducteur notable sur la cystine. Nous l'avons soumise à l'action de divers adsorbants, positifs, négatifs ou indifférents, en vue de tenter la purification du principe réducteur. Les adsorbants utilisés sont : la silice colloïdale, le kaolin, la terre à foulon, le noir animal lavé (type Norit) et l'hydrate d'oxyde de fer colloïdal.

La solution extractive précédente est divisée par fractions de $20^{cm^3}$; quatre de celles-ci sont additionnées respectivement de $1^{g}$ des adsorbants suivants finement divisés : silice colloïdale, kaolin, terre à foulon et noir animal. Une cinquième fraction est mélangée à $5^{cm^3}$ de solution colloïdale

---

(1) R. Fabre et H. Simonnet, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 1075.

d'hydrate d'oxyde de fer (à 5 pour 100 d'oxyde de fer), et le reste de la liqueur est conservé pour effectuer les essais témoins.

Après une heure de contact, les liquides soumis à l'action des adsorbants sont centrifugés jusqu'à obtention de liquides limpides qui sont décantés.

Dans chaque cas, la solution obtenue est divisée par fraction de $5^{cm^3}$; une première fraction (I) étant réservée au dosage immédiat des dérivés sulfhydrylés, la seconde (II) au même dosage après séjour de 3 heures à l'étuve à 40°; la troisième (III), étant additionnée à $0^g,01$ de cystine, est soumise à une détermination identique à (II).

La comparaison entre (I) et (II) renseigne sur l'action réductrice de la solution extractive de levure sur les dérivés disulfurés qu'elle contient; la comparaison entre (II) et (III) met en évidence l'action réductrice de ce liquide sur la cystine ajoutée.

Pour effectuer ces comparaisons, chaque tube, au temps T (0 heure et 3 heures), est additionné de $1^{cm^3}$ de solution d'acide trichloracétique à $\frac{1}{5}$ et le mélange est centrifugé de façon à obtenir un liquide limpide, sur lequel le dosage iodométrique est pratiqué suivant la technique précédemment décrite (¹). Dans le tableau ci-dessous, G et G′ représentent les quantités des dérivés sulfhydrylés, exprimées en cystéine, déterminées par iodométrie en employant respectivement le nitroprussiate ammoniacal et l'empois d'amidon comme indicateurs du terme de la réaction.

| Adsorbant employé. | Nº des essais. | G. | G′. | Adsorbant employé. | Nº des essais. | G. | G′. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Néant (témoin) | I.... | 1,26 | 1,34 | Terre à foulon. | I.... | 1,26 | 1,38 |
| | II.... | 1,32 | 1,44 | | II.... | 1,32 | 1,44 |
| | III... | 2,64 | 3,24 | | III... | 2,66 | 3,21 |
| Silice colloïdale. | I.... | 1,26 | 1,38 | Noir animal lavé. | I.... | 0,00 | 0,02 |
| | II.... | 1,35 | 1,46 | | II.... | 0,00 | 0,02 |
| | III... | 2,64 | 3,18 | | III... | 0,00 | 0,02 |
| Kaolin........ | I.... | 1,26 | 1,38 | Hydrate d'oxyde | I.... | 1,26 | 1,34 |
| | II.... | 1,32 | 1,44 | de fer colloïdal. | II.... | 1,26 | 1,34 |
| | III... | 2,60 | 3,18 | | III... | 1,28 | 1,36 |

De l'examen de ces résultats, il ressort que :

1° Il ne se produit, par rapport aux essais témoins, aucune diminution

(¹) R. Fabre et H. Simonnet, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 12, 1930, p. 777-799.

des dérivés sulfhydrylés ou du pouvoir réducteur de la cystine, après action des adsorbants suivants : silice colloïdale, kaolin, terre à foulon.

2° L'hydrate de fer colloïdal donne une liqueur dépourvue de pouvoir réducteur vis-à-vis de la cystine, quoiqu'elle conserve ses dérivés sulfhydrylés. Il est impossible d'éliminer de la solution toute trace d'ions ferriques et ceux-ci exercent une action catalytique inhibitrice sur la réaction de réduction.

3° Sous l'action du noir animal, les dérivés sulfhydrylés et le pouvoir réducteur de la solution disparaissent simultanément. L'action oxydante de cet adsorbant a d'ailleurs déjà été démontrée dans de nombreuses réactions.

BIOLOGIE PHYSICO-CHIMIQUE. — *Influence des lipides sur la séparation des protéines par les sels neutres.* Note [1] de M. **A. Boutroux**, présentée par M. Ch. Achard.

Nous nous sommes proposé d'étudier l'influence des lipides dans la séparation des protéines par différentes méthodes et surtout la floculation par les sels neutres des différentes protéines une fois délipidées.

Nos recherches ont porté sur un sérum de pneumonique au troisième jour.

*Méthode à l'acétone* [2].

| | |
|---|---|
| Sérum-albumine | $35^{g},28$ |
| Myxoprotéine de deuxième précipitation | 4,47 |
| Myxoprotéine de première précipitation | 20,83 |
| Globuline vraie | 12,63 |

*Méthode azotométrique de Howe* (séparation aux sels) [3].

| | Sérum entier. | Sérum délipidé. | |
|---|---|---|---|
| Sérum-albumine | $42^{g}$ | $38^{g}$ | |
| Pseudoglobuline II | 21,8 | 13,8 | précipitée par $SO^4Na^2$ à 22,2 % |
| Pseudoglobuline I / Englobuline | 12,2 | 24,8 | précipitées par $SO^4Na^2$ à 18 % |

(1) Séance du 30 mars 1931.

(2) Piettre et Vila, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1466, et Piettre, *Archives Institut Vital Brazil*, Rio de Janeiro, 4, fasc. 1, 1922, p. 35.

(3) Paul Howe, *Journal of biol. Chemistry*, 1921.

La méthode azotométrique donne généralement des taux plus élevés en protéines que la méthode à l'acétone. Après floculation des globulines par le $SO^4Na^2$ à 22,2 pour 100, la technique azotométrique montre qu'il y a en moyenne 3 pour 100 en moins de sérum-albumine dans le sérum délipidé comparé au sérum entier. Les fractionnements intermédiaires de globuline donnent des écarts bien plus importants encore et dans le même sens.

I. Pour préciser l'importance des lipides sur la stabilité des protéines dispersées (¹), nous avons étudié comparativement sous l'influence des sels neutres la floculation des protéines sériques pour le sérum entier d'une part, et dans la solution de ces mêmes protéines séparées par la méthode à l'acétone d'autre part, en utilisant la méthode photométrique suivante.

La floculation progressive a été réalisée par le $SO^4Am^2$ en faisant varier la saturation saline du cinquième à la saturation complète. Le taux des protéines dans le volume final des deux solutions était de 0,73 pour 1000. L'intensité des troubles obtenus a été mesurée après cinq jours au photomètre de Vernes-Bricq et Yvon. (Les lectures ont été faites avec un écran α-Wratten, n° 70.) Voici, comparativement, les mesures observées :

| Coefficient de saturation en $SO^4Am^2$. | Divisions photométriques. Sérum entier. | Divisions photométriques. Protéines à l'acétone. | Coefficient de saturation en $SO^4Am^2$. | Divisions photométriques. Sérum entier. | Divisions photométriques. Protéines à l'acétone. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,25 | 0 | 3 | 0,50 | 38 | 39 |
| 0,32 | 0 | 10 | 0,60 | 39 | 40 |
| 0,35 | 3 | 16 | 0,70 | 59 | 55 |
| 0,40 | 13 | 28 | 1 | 80 | 68 |

Ces mesures ne sont que comparables. Une interprétation quantitative nécessiterait la connaissance des dimensions des particules floculées en fonction de la concentration saline.

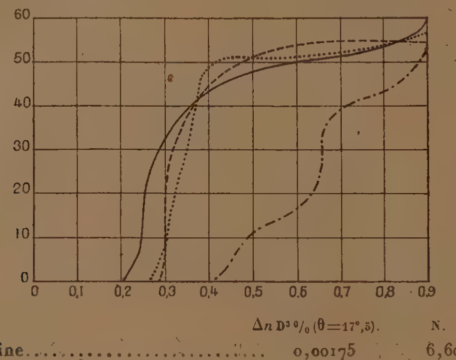
On constate de grandes différences au début et à la fin de l'expérience avec cependant un *palier* qui confirme la notion classique de la complète floculation des globulines pour une demi-saturation en $SO^4Am^2$.

*Dans un sérum entier les globulines commencent à floculer pour une saturation* $SO^4Am^2$ (1/3); *dans un sérum délipidé la floculation commence seulement pour une saturation* $SO^4Am^2$ (1/4).

2. Dans une autre série d'expériences on a suivi avec la même technique photométrique la floculation des différentes protéines séparées à l'acétone

(¹) M. Piettre, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 1012, et Ch. Achard et Arcaud, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 1209.

et redispersées à une même concentration finale de 0,60 pour 1000. Les caractéristiques de ces protéines ont été rapportées à un taux de protéine déshydratée à 105-107°. Le diagramme suivant indique les différents points de floculation qui ont servi à dresser les courbes de floculation de chacune de ces protéines (abscisses = satur. $SO^4Am^2$; ord. = div. photométriques).




| | $\Delta n$ D³ %₀ (θ=17°,5). | N. | T. |
|---|---|---|---|
| Sérum-albumine | 0,00175 | 6,60 | 13,8 |
| Myxoprotéine de deuxième précipitation | 0,00179 | 6,60 | 13,2 |
| Myxoprotéine de première précipitation | 0,00186 | 6,60 | |
| Globuline vraie | 0,00200 | 6,30 | 7,8 |

N (coef. azométrique) = quantité de substance contenant 1 d'azote.
T (indice de Folin) = quantité de substance contenant 1 de tyrosine.

Dès la saturation $SO^4Am^2$, 0,25, la globuline donne un trouble analogue à celui fourni par la myxoprotéine I et II pour une saturation $SO^4Am^2$, 0,3. *Ces trois protéines ont donc des caractéristiques de floculation bien voisines, c'est la raison pour laquelle on avait confondu dans un même groupe : globuline vraie et myxoprotéine Piettre*, définissant l'ensemble simplement et *arbitrairement* par une précipitation au $SO^4Am^2$ 1/2. Cette confusion explique les divergences au point de vue azotométrique (Howe), réfractométrique (Robertson, Reiss), indice de tyrosine (Folin), qui ont jusqu'à présent servi de base au dosage clinique de ce que ces auteurs ont *appelé la globuline*.

*Conclusions.* — Ces expériences montrent que, si la séparation par la méthode à l'acétone modifie les propriétés physiques des protéines, notamment en ce qui touche leurs caractéristiques de floculation par les électrolytes, elle ne les change que fort peu vis-à-vis de certaines réactions cependant bien délicates (Wassermann, Kahn, Meinicke, Vernes) que nous avons effectuées avec M. Demanche.

Par contre *la réaction de Hecht a été négative*. Ce fait est à rapprocher

des deux autres : élimination des lipides par traitement acétonique (Piettre), chauffage à 58° analysé récemment par Lecomte du Noüy.

Il semblerait donc qu'il faille tous les rapporter à une *plus grande labilité des globulines* en fonction des lipides surtout. Enfin le rôle des lipides dans la floculation des différentes protéines rend compte des grandes variations de composition et d'activité spécifique auxquelles conduit la méthode aux sels, employée pour la concentration des sérums thérapeutiques.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — Rhipicephalus sanguineus *et virus de la fièvre boutonneuse de Tunisie.* Note de M. **Paul Durand**, présentée par M. E. Roux.

J'ai montré, avec E. Conseil ([1]), que des nymphes et des adultes de *Rhipicephalus sanguineus*, broyés après lavage et inoculés à l'homme, peuvent transmettre la fièvre boutonneuse avec les symptômes et l'éruption caractéristiques. Ces tiques provenaient d'un chien vivant au contact d'une femme, atteinte de fièvre boutonneuse et avaient été récoltées au 9e jour de la maladie humaine.

E. Brumpt a confirmé nos résultats ([2]). Entre ses mains, l'inoculation du produit de broyage de cent *Rhipicephalus sanguineus* a provoqué, chez un sujet, une maladie identique à la fièvre exanthématique de Marseille.

Or E. Conseil a montré l'identité clinique de cette maladie avec la fièvre boutonneuse, décrite en Tunisie depuis 1910. Notre expérience et celle de Brumpt, en montrant que l'agent transmetteur est le même sur les deux rives de la Méditerranée, viennent appuyer la thèse de Conseil.

Dans le cas de Brumpt, les tiques utilisées provenaient de la fourrière de Marseille. Elles avaient été conservées pendant 56 jours à la température du laboratoire avant d'être inoculées. Le virus peut donc se trouver chez le *Rhipicephalus* en dehors de tout contact avec un cas humain et s'y conserver près de deux mois.

Il m'a paru intéressant de répéter l'expérience de Brumpt en partant d'un matériel tunisien.

Dans un vieux chenil de l'Institut Pasteur de Tunis, abandonné depuis

---

([1]) P. Durand et E. Conseil, *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1244.

([2]) E. Brumpt, *Comptes rendus*, **191**, 1930, p. 889.

plusieurs jours en vue de réparations et qui n'avait jamais hébergé de chiens provenant de l'entourage de boutonneux, on récolte, le 5 décembre, un grand nombre de *Rhipicephalus sanguineus*. On ne garde que les adultes (mâles et femelles) non gorgés.

Le 15 décembre, 150 adultes sont lavés à plusieurs reprises et successivement dans l'alcool à 90°, le sublimé à 1 pour 1000, l'alcool à 90°, enfin l'eau distillée stérilisée. Ils sont ensuite broyés finement dans l'eau physiologique stérile et la suspension est injectée, après décantation, sous la peau d'un malade justiciable de la pyrétothérapie et dans la cavité péritonéale d'un *Macacus cynomolgus*.

I. *Le sujet* reçoit une quantité d'émulsion correspondant approximativement à 120 *Rhipicephalus*. Le 18 décembre, fièvre, douleurs articulaires et musculaires. Le 22 décembre, éruption dont les éléments se multiplient les jours suivants et qui atteint les paumes des mains. Le 23 décembre, la température atteint 40°,5. Elle baisse ensuite rapidement pour revenir à la normale le 27.

En somme, symptômes typiques, mais évolution courte.

Avec le sang de ce malade, on pratique des passages à des singes :

Le 21 décembre, 24 heures avant toute éruption, prélèvement de sang du malade et inoculation de deux *Macacus cynomolgus* (11380 et 11381). Après 5 jours d'inoculation, les deux commencent une courbe fébrile qui dépasse 40° et dure 9 jours chez 11380; 6 jours chez 11381. Chez ce dernier, apparaît, le 1er janvier, une hypothermie qui atteint 31°,6 le lendemain. L'animal est alors sacrifié; une autopsie minutieuse ne révèle pas la cause de la mort.

Le 24 décembre, nouveau prélèvement de sang au malade et inoculation de plusieurs *Macacus cynomolgus* dans la cavité péritonéale.

Un seul (11377) atteint 39° le 6e jour, 40°,3 le 10e jour et commence, le 13e jour, une hypothermie qui arrive à 31°,8 le 14e jour. L'animal est sacrifié; aucune lésion n'explique la mort à l'autopsie.

La réaction de Weil-Felix a été pratiquée à plusieurs reprises chez le malade : 15 et 20 décembre, pas d'agglutination même à 1/25; 27 décembre agglutination nette à 1/25, faible à 1/50; 3 janvier nette à 1/50, nulle à 1/100; 11 janvier positive à 1/100, non à 1/400.

II. Le 15 décembre, *un jeune cynomolgus* (11373) reçoit, dans le péritoine, le produit de broyage d'environ 30 *Rhipicephalus*. Pas de réaction thermique les jours suivants. Du 21 au 25, la température monte entre 39°,8 et 40°,2. A partir du 25, baisse progressive, atteignant 36°,6 le 28 décembre; puis, après un ressaut à 39°,2 le 29, tombant à 34° le 30 décembre. L'animal se rétablit peu à peu.

L'hypothermie qui a atteint, après une fièvre de 5 à 6 jours, les *cynomolgus* 11373, 11381 et 11377 et que n'expliquent pas les résultats des autopsies mérite de retenir l'attention.

*En résumé*, en Tunisie comme dans le midi de la France, en dehors de tout rapport avec des cas humains, le *Rhipicephalus sanguineus* peut héberger le virus de la fièvre boutonneuse et le conserver au moins plusieurs semaines. Son produit de broyage peut donner la maladie à l'homme et au singe. Le sang de l'homme, prélevé pendant la période fébrile et avant l'éruption, est virulent pour le singe. L'homme peut présenter une réaction de Weil Felix positive, dans certaines conditions du moins. Le singe peut, après la période fébrile, présenter une hypothermie accentuée, non nécessairement mortelle.

ÉPIDÉMIOLOGIE. — *Le Mérion, réservoir de virus du Spirochète marocain,* Sp. hispanicum *var.* marocanum *Nicolle et Anderson,* 1928. Note de M. P. DELANOË, présentée par M. F. Mesnil.

Dès le début de leurs recherches sur le spirochète marocain, C. Nicolle et C. Anderson ont avec force affirmé que le réservoir de ce virus devait être constitué par les petits rongeurs. Cette conviction s'est en quelque sorte renforcée quand M. le professeur Ch. Nicolle, lors des deuxièmes Journées médicales marocaines, eut l'occasion de visiter en personne le gîte de Mansouria où, pour la première fois, des ornithodores infectants furent découverts. Dans la terre de ce gîte, à côté de nombreux ornithodores, M. Nicolle rencontra de nombreuses crottes de rongeurs; il y vit une preuve du rôle capital joué par ces animaux. Cependant jusqu'ici l'infection spontanée des petits rongeurs par le spirochète marocain n'a pas été établie.

Après avoir vainement cherché à mettre en évidence le spirochète marocain chez 56 rats (*E. Rattus*, variété *Alexandrinus* G.), tous capturés dans des douars plus ou moins proches de terriers contenant des ornithodores infectants, j'ai eu la bonne fortune de rencontrer deux mérions (*Meriones Shawi* Rozet, 1833) spontanément infectés.

Le 17 mars, 13 mérions me sont amenés des Oulad Fredj où il existe de nombreux terriers de porcs-épics et de renards renfermant les uns et les autres des ornithodores infectants. 8 de ces animaux sont sacrifiés le jour même et la moitié de leurs masses cérébro-cérébelleuses est inoculée à un cobaye. Donc un cobaye pour un mérion et autant de cobayes mis en expé-

rience que de mérions sacrifiés. Sur ces 8 cobayes, l'un d'entre eux montre des spirochètes non rares dans le sang le 12e jour.

Les 5 autres mérions ne sont sacrifiés qu'au bout de 48 heures. La technique des injections aux cobayes est la même que précédemment. L'un des cobayes injectés montre de très nombreux spirochètes dans le sang le 8e jour.

Jusqu'ici nous avons expérimenté au total sur 21 mérions. Cela fait donc 2 mérions infectés sur 21, soit environ 1 animal sur 10. Comme j'ai l'intention de multiplier mes recherches, il est certain que j'aurai dans l'avenir de façon plus précise le pourcentage des mérions infectés. Quoi qu'il en soit, dès maintenant, le fait essentiel est acquis : *le mérion peut être spontanément infecté par le spirochète marocain* et il joue bien le rôle de réservoir de virus que lui ont assigné MM. Ch. Nicolle et Ch. Anderson. Je suis heureux d'avoir été le premier à en apporter une preuve expérimentale.

Ainsi le porc-épic, le renard et le mérion entretiennent dans la nature l'infection des ornithodores. Il est possible que d'autres espèces animales soient aussi à incriminer.

La séance est levée à 15h10m.

E. P.